

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/002012

20. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 5 6 2 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 5 6 2 6]

出 願 人
Applicant(s): 旭化成株式会社

REC'D 11 MAR 2004

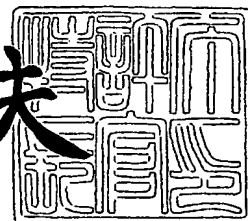
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 4 3 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030619

【提出日】 平成15年 4月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/11
C07F 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大橋 寿彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜用塗布組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物を混合後、両者共存下加水分解、縮重合してなることを特徴とする反射防止膜用塗布組成物。

【請求項2】 該加水分解基含有シラン化合物が、該鎖状のシリカに含まれる珪素原子に対してモル比で0.005～1.0の範囲であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜用塗布組成物。

【請求項3】 請求項1または2のいずれか1項に記載の反射防止膜用塗布組成物を用いて形成された反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止膜用塗布組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、低屈折率層を有するシリカ含有積層体は反射防止膜等の光学用途部材として需要が高まっている。

光学部品、眼鏡、ディスプレイ装置などを被覆して用いる反射防止膜は、単層または複数層からなるものが知られているが、単層および2層からなるものは、残存反射率が大きくなってしまいうため屈折率の異なる3層を積層したものが好ましいと考えられてきた。しかし、3層を積層させるのは、公知の真空蒸着法、ディップコーティング法等いずれの方法でも、単層に比べ工程が煩雑であるとともに生産性が低いという欠点があった。

【0003】

その後、単層であっても下記の条件を満足すれば反射率の低減が可能であることが見出され、下記条件を満足する単層膜の開発が検討されてきた。

即ち、基板の屈折率が n_s 、単層膜の屈折率が n の場合の反射率 R が $n_s > n$ のとき、極小値として $(n_s - n)^2 / (n_s + n)^2$ をとることを利用し、この R

が、 $n^2 = n_s$ となるように単層膜の屈折率 n を $(n_s)^{1/2}$ に近づけて反射率を低減させるものである。

【0004】

具体的には、透明基板にガラス ($n_s = 1.52$ 程度) やポリメチルメタクリレート ($n_s = 1.49$ 程度)、ポリエチレンテレフタレート (以下、PET と称す。) ($n_s = 1.54 \sim 1.67$ 程度)、トリアセチルセルロース ($n_s = 1.49$ 程度) のような基板の屈折率 n_s が $1.49 \sim 1.67$ のものを用いると、単層膜に要求される目標屈折率 n は $1.22 \sim 1.29$ となる。従って、使用する透明基板に対応して、単層膜で屈折率が $1.22 \sim 1.29$ の範囲に制御できれば単層膜でも十分な反射防止膜となりうる。

【0005】

上記の単層膜の目標屈折率を達成するために下記の方法が検討されている。

無機物粒子が鎖状に連なったもの (以下、鎖状の無機物と称す。) を用いることで、単層膜中に空隙を導入し、その単層膜の屈折率を下げる方法が開示されている。鎖状の無機物をシランカップリング剤にて処理し、さらにバインダーとして光硬化性アクリレートなどを含む塗布液を用いて成膜を行い、鎖状の無機物を積層することで形成される微細な空隙を有する多孔体 (例えば特許文献1 参照) からなる単層膜が検討されているが、膜強度の達成のために添加されたバインダーによって空隙が充填され、低屈折率の膜が得られないといった問題がある。

【0006】

また、シリカ粒子が鎖状に連なったもの (以下、鎖状のシリカと称する。) にバインダーとして加水分解基含有シラン化合物の加水分解、縮重合したポリシロキサンを添加した塗布液を用いて得られた (例えば特許文献2, 3 参照) 多孔体からなる単層膜も検討されているが、バインダーであるポリシロキサンによって空隙が充填され低屈折率の膜が得られなかったり、鎖状のシリカが有するシラノール基とポリシロキサンの有するシラノール基との間で縮重合させて十分な膜強度を得るためには 300°C 以上で熱処理をしなければならず、上記の透明基板の中でガラス基板以外のプラスチック基板を用いることは耐熱性の面から困難であった。しかしながら、透明基板は高い透明性、低い光異方性に加えて量産性や軽

量化を可能にできるため活用が望まれている。

【0007】

以上、本発明に関する従来技術について説明したが、屈折率 n_s が 1.49 ~ 1.67 の透明プラスチック基板に、屈折率 $n = 1.22 \sim 1.29$ の低屈折率層を積層した低反射率で十分な強度を有する反射防止膜用の塗布組成物の提供ができていないのである。

【0008】

【特許文献1】

特開 2001-188104 号公報

【特許文献2】

特開平 11-61043 号公報

【特許文献3】

特開平 11-292568 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

即ち、本発明は、耐熱性の低い透明プラスチック基板上に低屈折率層を設けて成る低反射率で、且つ、機械的強度の高い反射防止膜用の塗布組成物の提供に関する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物を混合後、両者共存下加水分解、縮重合してなることを特徴とする反射防止膜用塗布組成物が上記目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物を混合後、両者共存下加水分解、縮重合してなることを特徴とする反射防止膜用塗布組成物。

(2) 該加水分解基含有シラン化合物が、該鎖状のシリカに含まれる珪素原子に対してモル比で 0.005 ~ 1.0 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載

の反射防止膜用塗布組成物。

(3) 請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜用塗布組成物を用いて形成された反射防止膜。

【0011】

本発明について、以下に具体的に説明する。

本発明の反射防止膜用塗布組成物は、鎖状のシリカ及び加水分解基含有シラン化合物を含有することを特徴とする。鎖状のシリカとは、シリカ微粒子がシロキサン結合等の化学結合により連続して鎖状となったものを言い、直線状に伸びた形状であっても、二次元的、もしくは三次元的に湾曲した形状であっても構わない。

上記の鎖状のシリカは、1～30 nm の平均粒子径、好ましくは 3～25 nm の平均粒子径を有するシリカ微粒子が 2 個以上連なり、20～250 nm、好ましくは 30～200 nm の平均長さを有するまで連続したものである。

ここで平均粒子径とは、通常窒素吸着法（BET 法）により測定された比表面積（ m^2/g ）から、平均粒子径（単位：nm）＝（2720／比表面積）の式によって与えられた値である。平均長さとは、動的光散乱法による測定値である。

【0012】

鎖状のシリカの平均粒子径が 1 nm 未満では、隣接する鎖状のシリカ同士の空隙の体積が小さくなり、したがって空隙の総体積が小さくなって膜としての屈折率の値を小さくすることができなくなるので好ましくない。平均粒子径が 30 nm を超えると、膜表面の算術平均粗さ（Ra）が 50 nm より大きくなり、ヘイズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなったりして、視認性が低下するので好ましくない。また平均長さが 20 nm 未満では、隣接する鎖状のシリカ同士の空隙の体積が小さくなり、したがって空隙の総体積が小さくなって膜としての屈折率の値を小さくすることができなくなるので好ましくない。

【0013】

平均長さが 250 nm を超えると、膜表面の算術平均粗さ（Ra）が 50 nm より大きくなり、ヘイズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやす

くなったりして、視認性が低下するので好ましくない。

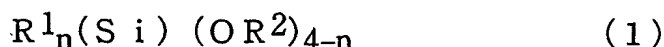
上記鎖状のシリカの例としては、例えば日産化学工業株式会社製の「スノーテックス-ＯＵＰ」、「スノーテックス-ＵＰ」、「スノーテックスＰＳ-Ｍ」、「スノーテックスＰＳ-ＭＯ」、「スノーテックスＰＳ-Ｓ」、「スノーテックスＰＳ-ＳＯ」が挙げられる。これらの鎖状のシリカは、三次元的に湾曲した形状を有する。

【0014】

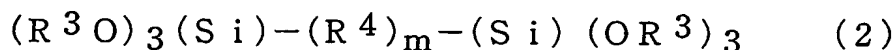
次に本発明の反射防止膜用塗布組成物に含有する加水分解基含有シラン化合物について詳説する。

本発明で加水分解基とは加水分解により水酸基が生じる基であればよく、アルコキシ基、カルボニル基等が挙げられ、中でもアルコキシ基が好ましい。

本発明における加水分解基含有シラン化合物として、下記一般式（１）で表されるアルコキシシラン類、下記一般式（２）で表されるアルコキシシラン類、



（式中、 R^1 は水素または炭素数 1～10 のアルキル基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基を表し、 R^2 は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。また、 n は 0～3 の整数である）



（式中、 R^3 は炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数 1～6 のアルキレン基またはフェニレン基を表す。また、 m は 0 または 1 である）

【0015】

さらに、本発明の加水分解基含有シラン化合物として、アセトキシシラン類、ハロゲノシラン類、オキシム基を有するシラン類、シラザン類が好ましく、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（ n -プロポキシ）シラン、テトラ（ i -プロポキシ）シラン、テトラ（ n -ブトキシ）シラン、テトラ- sec -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキ

シシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（トリフェノキシシリル）メタン、ビス（トリメトキシシリル）エタン、ビス（トリエトキシシリル）エタン、ビス（トリフェノキシシリル）エタン、1, 3-ビス（トリメトキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（トリエトキシシリル）プロパン、1, 3-ビス（トリフェノキシシリル）プロパン、1, 4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラキス（トリクロロアセトキシ）シラン、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）シラン、トリアセトキシシラン、トリス（トリクロロアセトキシ）シラン、トリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス（トリクロロアセトキシ）シラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラフルオロシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、メチルトリフルオロシラン、テトラキス（メチルエチルケトキシム）シラン、トリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、ビス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルビス（メチルエチルケトキシム）シラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、ビス（

ジエチルアミノ) メチルシラン等が挙げられる。

【0016】

上記加水分解基含有シラン化合物は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

これらの加水分解基含有シラン化合物は、加水分解反応により加水分解基の一部または全部が反射防止膜用塗布組成物中でシラノール基に変換されていても構わないので、上記の加水分解基含有シラン化合物の一部または全部の代わりに、シラノール基を含有するシラン化合物を用いても良い。このようなシラン化合物としては、次のようなものが挙げられる。

【0017】

シラノール基を含有するものとして、ケイ酸、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール等のシラン化合物が挙げられる。また、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メタケイ酸テトラメチルアンモニウム、メタケイ酸テトラプロピルアンモニウムなどのケイ酸塩や、これらを酸やイオン交換樹脂に接触させることにより得られる活性シリカ等のシラン化合物が挙げられる。

【0018】

上記加水分解基含有シラン化合物は、鎖状のシリカに含まれる珪素原子に対してモル比で0.005～1.0の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.01～0.5である。

本発明の反射防止膜用塗布組成物は、鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物を分散媒に分散・溶解した状態で加水分解・縮重合して、本発明の反射防止膜用塗布組成物と成すが、用いる分散媒は、実質的に鎖状のシリカが安定に分散したゾルとなっていれば、特に限定されない。

【0019】

具体的には、水、炭素数1～6の一価アルコール、炭素数1～6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類の他、ホルムアミド、N-メチルホルムア

ミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ(n-プロピル)エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル(n-ブチル)ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。

【0020】

より好ましい分散媒は、炭素数1～6の一価アルコール類またはエチレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルカノールエーテル類である。

これらの分散媒は、本発明の目的を損なわない限り混合したり、他の任意の分散媒あるいは添加物を混合したりして用いても良い。尚、本発明に用いることができる加水分解基含有シラン化合物の加水分解反応は酸性触媒の存在下で加水分解することによって成されることが好ましく、酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸があげられる。

【0021】

また、加水分解に必要な水は加水分解基に対して0.5モル以上用いることが好ましく、あらかじめ分散媒に含有させても、加水分解・縮重合反応時に添加しても構わない。

本発明の反射防止膜用塗布組成物において、鎖状のシリカの濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%の範囲にあることが、成膜性の点で好適である。濃度が上記範囲を下回ると十分な膜厚の膜を得るのが困難となる。一方、上記範囲を上回ると、塗布液粘度が高くなりすぎて、成膜の作業性が低下する傾向がある。

【0022】

以上、本発明の反射防止膜用塗布組成物について説明した。

次に本発明の反射防止膜用塗布組成物の製造方法について説明する。

本発明の反射防止膜用塗布組成物は先記したように、鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物を分散媒に分散・溶解した状態で加水分解・縮重合して、本発明の反射防止膜用塗布組成物と成す。具体的には、市販の鎖状シリカを含有するゾルを鎖状のシリカの分散媒に添加し、通常の攪拌方法で攪拌下、加水分解基含有シラン化合物を室温で滴下し混合物とする。次に、鎖状シリカを含有するゾルと加水分解基含有シリカ化合物が共存している状態で、必要に応じて攪拌下に酸性触媒を溶液として室温で滴下し、加水分解・縮重合することで製造する。

【0023】

加水分解・縮重合は以下の条件で行うことができる。

反応温度は高ければ高いほど反応が早く進むので生産性の面で好ましいが、反応が早すぎると縮重合が進み過ぎて塗布組成物の粘度が増加し塗布工程で基板上に塗布できなくなるので、通常、塗布組成物の粘度を制御しやすい温度、具体的には20～60℃が好ましく、より好ましくは20～40℃である。そして、上記温度で加水分解・縮重合を行った場合、要する時間は20℃の場合には最低1時間あればよく、60℃であれば最低20分あればよい。また、酸性触媒を用いる場合その溶媒は、酸性触媒が溶解可能であれば特に限定されない。具体的には加水分解に要する水を兼ねた水、炭素数1～6の一価アルコール類などをあげることができる。

【0024】

本発明は、鎖状シリカゾルと加水分解基含有シラン化合物が共存下に加水分解・縮重合させることにより、鎖状のシリカ表面が加水分解基含有シラン化合物に

よって表面修飾され鎖状のシリカの強度が改善されるとともに、塗膜形成の際に加水分解基含有シラン化合物に由来するシラノールの結合によって鎖状のシリカ同士が結合されるため、鎖状のシリカ粒子同士の接着強度を向上させることができると考えている。そのため本発明の反射防止膜用塗布組成物から得られた反射防止膜は、加水分解基含有シラン化合物を予め加水分解・縮重合させてポリシロキサンとしたものと鎖状のシリカと混合する従来の反射防止膜用塗布組成物から得られた反射防止膜と比べて、低屈折率を損なうことなく高強度の反射防止膜と成すことができる。

【0025】

本発明の反射防止膜用塗布組成物は、透明プラスチック基板に塗布した後、成膜することで反射防止膜として機能するが、特に耐熱性の低い光学フィルム等に用いることで優れた性能を発揮する。

そこで、以下に本発明の反射防止膜用塗布組成物を耐熱性の低い透明プラスチック基板に用いた反射防止膜の成膜条件について詳説する。

【0026】

本発明の反射防止膜用塗布組成物を塗布する透明プラスチック基板としては、透明なフィルムが好ましく、例えば、耐熱性200℃以下のトリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボルネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルホン系フィルムであっても構わず、耐熱性150℃以下のセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであっても構わない。

【0027】

また、本発明に用いることができる透明プラスチック基板として、上記のフィルムよりも厚膜のアクリルシートやポリカーボネートシートを用いることもできる。

透明プラスチック基板の耐熱性の下限値としては、60℃以上、好ましくは7

0℃以上、より好ましくは80℃以上である。60℃よりも低い場合は、本発明の低屈折率層の機械的強度が不十分となる可能性があり、また、該透明プラスチック基板の耐環境長期安定性が不十分となる可能性がある。

【0028】

透明プラスチック基板がフィルムである場合、該基板の膜厚は1～500 μm が好ましく、より好ましくは30～300 μm 、特に好ましくは50～200 μm である。該基板の550 nmでの光透過率は、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。該基板のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。該基板の屈折率は、1.49～1.67であることが好ましい。

【0029】

本発明の反射防止膜用塗布組成物は上記の透明プラスチック基板上に塗布され、塗布膜を形成する。

本発明では反射防止膜用塗布組成物の塗布はディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター等の公知の塗布法を用いて実施することができる。これらのうち、透明プラスチック基板がフィルムの場合、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター等の方法が好ましく用いられる。

【0030】

塗布された塗布膜はその後透明プラスチック基板の熱変形温度より低い温度で加熱処理して加水分解して得られたシラノール基をシロキサン結合に変換することで硬化させる。硬化を行う温度は、上記透明プラスチック基板の耐熱性に依存して変更することができるが、60～150℃、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。60℃未満では多孔質、且つ、密着性の良い膜が得られず、また、150℃を超えると基材が変形する危険性がある。硬化時間は、1時間以内、好ましくは30分以内、より好ましくは15分以内である。

また、離型処理されたキャリアフィルム上に反射防止層および接着剤層を含む転写用多層膜を形成し、該接着剤層を用いて透明プラスチック基板に該転写用多層膜を転写することで、反射防止膜を形成することも可能である。この際、転写用多層膜には、ハードコート層や帯電防止層などの他の機能を有する層を含んでいてもよい。

【0031】

以上の処理によって反射防止膜を形成することができる。反射防止膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、例えば一層の反射防止膜用の場合、50～1,000 nmの範囲内、好ましくは50～500 nmの範囲内、より好ましくは60～200 nmの範囲内である。膜厚が50 nm未満となると、反射防止効果が低下する場合があるためであり、一方、膜厚が1,000 nmを超えると、光の位相のずれが乱雑になり干渉による反射防止効果が低下する場合があるためである。

【0032】

尚、本発明に用いることが可能な透明プラスチック基板は、耐傷性を付与するために、反射防止膜と透明プラスチック基板の間にハードコート層を透明プラスチック基板表面に設けることが好ましい。ハードコート層は、多官能モノマー等と重合開始剤を含む塗布液を透明プラスチック基板上に塗布し、多官能モノマー等を重合させることにより形成できる。

上記のハードコート層は、有機系、有機-無機ハイブリッド系、無機系の硬化性のハードコート材料を用いることが好ましく、熱硬化や紫外線硬化、電子線硬化が行えるハードコート材料であることが好ましい。

【0033】

代表的な材料としては、メラミン系、アクリルラジカル系、アクリルシリコン系、アルコキシシラン系が好ましく、これらのハードコート材料をマトリックスとして有機および／又は無機の微粒子を分散したもの（以下、有機・無機粒子分散系と称する）を用いることも可能である。

尚、ハードコート材料は硬化方法に応じて、光重合開始剤や熱重合開始剤、添

加剤、溶剤等を含んでいることが好ましい。

【0034】

上記のハードコート材料のうち、アクリルラジカル系は多官能アクリレートオリゴマー、及び／又は、多官能アクリレートモノマーを含有しているものが好ましく、多官能アクリレートモノマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0035】

多官能アクリレートオリゴマーとしては、ノボラック型やビスフェノール型エポキシ樹脂をアクリレート変性したエポキシアクリレート、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるウレタン化合物のアクリレート変性物であるウレタンアクリレート、ポリエステル樹脂をアクリレート変性したポリエステルアクリレート等が挙げられる。

また、アクリルシリコン系では、シリコン樹脂上にアクリル基を共有結合により結合させたものが好ましい。

また、アルコキシシラン系では、アルコキシシランを加水分解重縮合させることにより得られたシラノール基を有する縮合体を含んでいるものが好ましい。塗布後の熱硬化等により、シラノール基がシロキサン結合に変換されて硬化膜が得られる。

【0036】

更に、上記の有機・無機粒子分散系に用いる有機粒子、無機粒子は具体的には、無機粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。有機粒子の例には、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-スチレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリフッ化エチレンが含まれる。これらの粒子の平均粒子径は、0.01

～2 μm であることが好ましく、0.02～0.5 μm であることがさらに好ましい。そして、有機粒子、無機粒子は各々複数種を混合して用いても構わず、有機粒子と無機粒子を混合して用いて構わない。

【0037】

尚、本発明に用いることができる有機粒子、無機粒子はマトリックスとして用いられるハードコート材料と化学結合していてもしていなくてもかまわない。

本発明の有機・無機粒子分散系のハードコート材料は、上記の粒子がハードコート材中に分散することでハードコート層の硬度を高くし、硬化収縮を抑える機能がある。

【0038】

以上、本発明に用いることができるハードコート材料について説明したが、本発明に用いることができるハードコート材料は、市販されているものを用いることが可能であり具体的には、信越化学工業株式会社製UV硬化型シリコンハードコート剤X-12シリーズ、GE東芝シリコン株式会社製UV硬化型シリコンハードコート剤UVHCシリーズや熱硬化型シリコンハードコート剤SHCシリーズ、株式会社日本ダクロシャムロック製熱硬化性シリコンハードコート剤ソルガードNPシリーズ、日本化薬株式会社製UV硬化型ハードコート剤KAYANOVAシリーズが好ましい。

ハードコート層には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。

ハードコート層の厚さは、1～15 μm であることが好ましい。

【0039】

上記の方法によって得られる反射防止膜は、例えば、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズ等のメガネ分野；車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステム等の自動車分野；窓ガラス等の住宅・建築分野；ハウスの光透過性フィルムやシート等の農芸分野；太陽電池、光電池、レーザー等のエネルギー分野；TVブラウン管、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、プラズ

マディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイ、電解放出型ディスプレイ、有機／無機ELディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、光ファイバー、光ディスク等の電子情報機器分野；照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計等の家庭用品分野；ショーケース、額、半導体リソグラフィー、コピー機器等の業務用分野；液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機等の娯楽分野などにおいて、映り込みの防止及び／又は光透過性の向上を必要としている用途に用いることができる。

【0040】

以上、本発明の反射防止膜用塗布組成物を用いた反射防止膜の形成方法について記したが、本発明の反射防止膜用塗布組成物を用いて形成した低屈折率層は屈折率1.30未満を達成できるため、特定の屈折率を有する透明プラスチック基板とからなる反射防止膜の反射率は0.5%以下を達成することが可能となった。

本発明の反射防止膜用塗布組成物が鎖状のシリカを用いることで低反射率を達成できる根拠は定かではないが、鎖状のシリカを用いることにより、膜中で、隣接する鎖状のシリカ同士の間には間隙（間隔）が形成されるからと推定される。この間隙は、鎖状のシリカを構成するシリカ微粒子のみで膜を形成した場合の間隙と比較して、はるかに大きな間隙の総体積を有するため、その空隙の存在により、屈折率を1.30未満とすることができると考えられる。

【0041】

加えて、本発明の反射防止膜用塗布組成物は、従来に比較して耐熱性の低い透明プラスチック基板を用いても十分な低反射率、且つ、十分な機械的強度を有する反射防止膜を形成することを可能にせしめたものである。

本発明の反射防止膜用塗布組成物を用いて形成された反射防止膜は、ヘイズ値においても優れており、2.0%以下、製造条件によっては1.0%以下、0.8%以下の値を提供できる。

【0042】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例、比較例を用いて更に具体的に説明する。

入射角 12° での絶対反射率は(株)島津製作所製分光光度計MPC-2200を用いて測定した。ヘイズは日本電色工業株式会社製濁度計(曇り度計)NDH2000を用いて、JISK7361-1に規定される方法にて測定した。鉛筆硬度は、JISS6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JISK5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1kg荷重における鉛筆硬度を評価した。

【0043】

【実施例1】

透明プラスチック基板として $188\mu\text{m}$ の両面に易接着処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡績株式会社製、商品名:コスモシャイン A4300、耐熱温度約 150°C 、屈折率1.55、鉛筆硬度HB)を用い、このPETフィルムの片面に、市販のハードコート剤(GE東芝シリコン株式会社製、商品名:UVHC1101)をスピンコーターより塗布した後、株式会社東芝製蛍光ランプGL-20(250nm 波長の紫外線の照度: $4\text{mW}/\text{cm}^2$)を用いて120秒間照射して硬化させ、厚み $5\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。上記のPET上に、このハードコート層を形成した片面の鉛筆硬度は3Hであった。

【0044】

平均直径が約 15nm で平均長さが約 170nm の鎖状シリカゾル(商品名:スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15重量%)4gと、エタノール36gを室温で混合し、シリカ固形分濃度1.5重量%の鎖状のシリカのエタノール分散液を得た。次いで、テトラエトキシシラン0.2gを攪拌下に室温で滴下、混合し、さらに1.64重量%硝酸水溶液0.1gを攪拌下に室温で滴下後、室温で6時間攪拌して、低屈折率層用塗布液を得た。

【0045】

次に、この塗布液をスピンコート法により、上記のハードコート層を形成したPETフィルムに室温にて塗布を行い、続いて熱風循環乾燥機にて、 120°C 、2分間の乾燥を行って、多孔質シリカ薄膜を有する低屈折率層とハードコート層とPETフィルムから成るシリカ含有積層体を得た。

上記のシリカ含有積層体の入射角 12° での絶対反射率は、シリカ含有積層体の裏面（ハードコート層及び低屈折率層が積層されていない面）の一部をサンドペーパーで粗し、黒色インクを塗った上で測定を行った。550 nmにて最小反射率を示し、低屈折率層のない場合に3.5%であったものが、0.10%に抑制された。低屈折率層の屈折率は低屈折率層の分光反射率曲線の形状から計算で求め、 $n = 1.27$ であった。ヘイズは、0.8%と良好であった。鉛筆硬度は2Hと良好であった。

【0046】

【実施例2】

実施例1において、鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分15重量%）を、鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスPS-SO、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分15重量%、平均直径が約15 nmで平均長さが約120 nm）に換えた以外は、同様に実施した。550 nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.10%、鉛筆硬度は2Hであった。低屈折率層の屈折率は $n = 1.27$ であった。ヘイズは0.9%と良好であった。

【0047】

【実施例3】

実施例1において、市販のハードコート剤（GE東芝シリコン株式会社製、商品名：UVHC1101）を日本化薬株式会社製ハードコート剤（商品名：ACH01）に置き換え、成膜後に熱風循環乾燥機にて 120°C 、1分間加熱処理を行い、センエンジニアリング株式会社製フォト・サーフェイス・プロセッサPL16-110（250 nm波長の紫外線の照度： $13\text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を用いて180秒間照射して硬化させた以外は同様に実施した。ハードコート層の鉛筆硬度は2H（ハードコート層の厚みは $8\text{ }\mu\text{m}$ ）であった。550 nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.10%、鉛筆硬度は2Hであった。低屈折率層の屈折率は $n = 1.27$ であった。ヘイズは0.7%と良好であった。

【0048】

【実施例4】

実施例 1 において、テトラエトキシシラン 0.2 g を 0.6 g に、1.64 重量%硝酸水溶液 0.1 g を 0.3 g に換えた以外は、同様に実施した。550 nm にて最小反射率を示し、最小反射率は 0.45%、鉛筆硬度は 2H であった。低屈折率層の屈折率は $n = 1.29$ であった。ヘイズは 0.8% と良好であった。

【0049】

【実施例 5】

実施例 1 において、市販のハードコート剤（GE 東芝シリコン株式会社製、商品名：UVHC1101）を日本化薬株式会社製ハードコート剤（商品名：KAYANOVA FOP-1100）に換え、成膜後に熱風循環乾燥機にて 120℃、1 分間加熱処理を行い、センエンジニアリング株式会社製フォト・サーフェイス・プロセッサ PL16-110（250 nm 波長の紫外線の照度：13 mW/cm²）を用いて 360 秒間照射して硬化させて得られたハードコート/PET を用いた。またテトラエトキシシラン 0.2 g を 0.6 g に、1.64 重量%硝酸水溶液 0.1 g を 0.3 g に換えた以外は同様に実施した。ハードコート層の鉛筆硬度は 2H（ハードコート層の厚みは 8 μm）であった。550 nm にて最小反射率を示し、最小反射率は 0.45%、鉛筆硬度は 2H と良好であった。低屈折率層の屈折率は $n = 1.29$ であった。ヘイズは 0.5% と良好であった。

【0050】

【比較例 1】

実施例 1 と同様に、PET フィルム上にハードコートを形成した。

エタノール 36 g と、テトラエトキシシラン 0.4 g を室温で混合、攪拌し、さらに 1.64 重量%硝酸水溶液 0.1 g を室温で滴下した。室温で 6 時間攪拌、熟成後、攪拌下に平均直径が約 15 nm で平均長さが約 170 nm の鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックス OUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度 15 重量%）4 g を加え、低屈折率用塗布液を得た。

次に、実施例 1 と同様に多孔質シリカ薄膜を有する低屈折率層とハードコート層と PET フィルムから成るシリカ含有積層体を得た。550 nm にて最小反射

率を示し、最小反射率は0.1%、鉛筆硬度はHであった。低屈折率層の屈折率は1.27であった。ヘイズは0.8%だった。

【0051】

【比較例2】

比較例1において、テトラエトキシシラン0.2gを0.6gに、1.64重量%硝酸水溶液0.1gを0.3gに換えた以外は、同様に実施した。550nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.40%、鉛筆硬度はHであった。低屈折率層の屈折率は $n = 1.285$ であった。ヘイズは0.8%だった。

【0052】

【発明の効果】

本発明の反射防止膜用塗布組成物によれば、耐熱性の低い透明プラスチック基板上に、光高透過性、高強度で、且つ、低反射率の多孔質シリカ薄膜からなる反射防止膜を形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性の低い透明プラスチック基板上に、光高透過性、高強度で、且つ、低反射率の多孔質シリカ薄膜からなる反射防止膜を形成するための反射防止膜用塗布組成物の提供。

【解決手段】 鎖状のシリカと加水分解基含有シラン化合物を混合後、両者共存下加水分解・縮重合してなることを特徴とする反射防止膜用塗布組成物。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 1 2 5 6 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社